

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A0.5959

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L' UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Edmond UZAN

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

SUJET de la THESE : Contribution à l'extension de la polarimétrie dans l'ultraviolet à vide et application à la détermination des constantes optiques de cristaux anisotropes.

Soutenue le 5 Juillet 1971 devant la Commission d'Examen

M. J.P. MATHIEU.....Président

MM. F. ABELES.....
J. ROMAND.....
R. COULON.....

} Examineurs

V. CHANDRASEKHARAN...Invité

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L' UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Edmond UZAN

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

SUJET de la THESE : Contribution à l'extension de la polarimétrie dans l'ultraviolet à vide et application à la détermination des constantes optiques de cristaux anisotropes.

Soutenue le 5 Juillet 1971 devant la Commission d'Examen

M. J.P. MATHIEU.....Président

MM. F. ABELES.....}
J. ROMAND} Examineurs
R. COULON.....]

V. CHANDRASEKHARAN...Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41550415_0035

Sur les méthodes de détermination des constantes optiques dans l'ultraviolet, faisant appel à des mesures de pouvoir réflecteur en lumière polarisée

EDMOND UZAN

Laboratoire des Hautes Pressions, C.N.R.S., 1 Place Aristide Briand,
92 Bellevue, France

(Manuscrit reçu le 4 juillet 1967)

Résumé. Dans une première partie on montre l'importance du choix du matériau utilisé comme réflecteur pour déterminer le degré de polarisation V d'une lumière telle que celle issue d'un spectromètre à réseau. On évalue ensuite la précision obtenue sur les pouvoirs réflecteurs R_s et R_p , lorsqu'on utilise cette lumière partiellement polarisée.

On utilise ces résultats, dans une deuxième partie, pour déterminer les constantes optiques d'un matériau isotrope et celles d'un cristal uniaxe, en indiquant différentes méthodes possibles et la précision des mesures correspondantes.

Il n'est pas possible de déterminer l'anisotropie optique d'un cristal uniaxe si V est trop faible, comme c'est le cas en UVE.

1. Introduction

Dans l'ultraviolet extrême, la seule possibilité pour mesurer les constantes optiques d'un matériau, si l'on excepte le cas particulier de certains métaux en couches très minces présentant des régions de transparence [1], est de faire appel à des mesures de pouvoir réflecteur.

En lumière non polarisée, on utilisera par exemple la méthode de Tousey [2], à deux angles d'incidence, qui s'appuie sur les formules de Fresnel généralisées ou, en incidence normale, la méthode décrite par Robinson [3] s'appuyant sur les relations de Kramers-Krönig. Mais si l'on envisage d'étudier des matériaux anisotropes, il est indispensable d'employer une lumière polarisée dont on connaisse les caractéristiques. Cet emploi conduit à de nombreuses méthodes dont les neuf citées par Humphrey-Owen [4] et celle suggérée par Potter [5].

Par ailleurs, comme on considère plus particulièrement le domaine spectral de l'ultraviolet extrême, on se trouve conduit à envisager l'emploi d'une lumière partiellement polarisée linéairement. En effet, en l'absence de polariseur par transmission, c'est la seule possibilité offerte dans ce domaine spectral. Cette polarisation résulte déjà du phénomène de diffraction par les réseaux aux incidences élevées. [6-8]. Une réflexion sur un miroir à la sortie du spectromètre peut permettre—au prix d'une perte d'intensité notable—d'augmenter le degré de polarisation, mais les propriétés optiques des matériaux, dans cette région spectrale, semblent exclure l'obtention d'une polarisation totale.

Néanmoins pour ne pas restreindre le domaine d'application des méthodes évoquées, nous inclurons ce dernier cas, qui semble pouvoir être réalisé dans la région de Schumann.

Nous analyserons donc tout d'abord les propriétés de la lumière partiellement polarisée issue d'un spectromètre à réseau, puis les méthodes que l'on en déduit pour la détermination des constantes optiques des milieux isotropes par des mesures de pouvoir réflecteur, et nous étudierons enfin le cas des cristaux anisotropes uniaxes.

Une brève description des possibilités de mesure dans le cas des cristaux taillés parallèlement à l'axe, a été donnée par Engelsrath et Loewenstein [9]. Nous résumerons ces diverses possibilités auxquelles seront ajoutées celles correspondant à des cristaux taillés perpendiculairement à l'axe, et une discussion des erreurs sera donnée.

2. Utilisation de la lumière partiellement polarisée linéairement issue d'un monochromateur à réseau, pour la détermination des pouvoirs réflecteurs R_s et R_p .

2.1. Généralités

Une lumière partiellement polarisée linéairement peut être caractérisée par son degré de polarisation V défini par :

$$V = \frac{(I_V)_i - (I_H)_i}{(I_V)_i + (I_H)_i} \quad (1)$$

Nous avons supposé, pour fixer les idées, que la composante favorisée du champ électrique est parallèle aux traits du réseau (verticaux par définition), et nous avons désigné par $(I_V)_i$ et $(I_H)_i$ les composantes verticale et horizontale de l'intensité totale I_i .

Rappelons par ailleurs [10-12] la méthode qui permet de déterminer V à partir des mesures du pouvoir réflecteur d'un matériau isotrope à l'angle d'incidence de 45° , effectuées à l'aide de ce faisceau incident dont on recherche le degré de polarisation.

Si nous désignons par I_V et I_H les intensités réfléchies par le matériau pour les positions verticale et horizontale du plan d'incidence,

$$R_V = \frac{I_V}{I_i} \quad \text{et} \quad R_H = \frac{I_H}{I_i}$$

représentent les pouvoirs réflecteurs apparents du matériau pour ces positions respectives du plan d'incidence, et nous avons :

$$V = \frac{R_H - R_V}{R_H + R_V} \left[\frac{4}{3 - \sqrt{1 + 8R}} - 1 \right] \quad (\phi = 45^\circ) \quad (2)$$

où : $R = \frac{1}{2}(R_H + R_V)$ représente le pouvoir réflecteur apparent du matériau en lumière naturelle.

Notons que le rapport :

$$\frac{R_H - R_V}{R_H + R_V}$$

est égal au produit de V par le pouvoir polariseur P du matériau défini par $P = D/R$ avec

$$D = \frac{1}{2}(R_s - R_p) \quad \text{et} \quad R = \frac{1}{2}(R_s + R_p).$$

R_S et R_P désignent, selon la terminologie usuelle, les pouvoirs réflecteurs du matériau pour les composantes respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence.

On peut passer de R_H et R_V à R_S et R_P par des transformations linéaires :

$$\begin{bmatrix} R_S \\ R_P \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+1/V & 1-1/V \\ 1-1/V & 1+1/V \end{pmatrix} \begin{bmatrix} R_H \\ R_V \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Il en découle notamment que :

$$R_S + R_P = R_H + R_V = 2R,$$

$$R_S - R_P = \frac{1}{V}(R_H - R_V) = 2D.$$

N. B.—Pour $V=1$: R_V et R_H se réduisent respectivement à R_P et R_S .

Pour $V=0$: $R_H = R_V = R$.

Remarquons que l'incidence de 45° se traduit [13] par la relation :

$$R_P = R_S^2. \quad (4)$$

La figure 1 représente les variations de R_V et R_H en fonction de V , pour deux valeurs arbitraires de R_S et R_P et montre l'intérêt qu'il y a à utiliser une lumière présentant un degré de polarisation élevé.

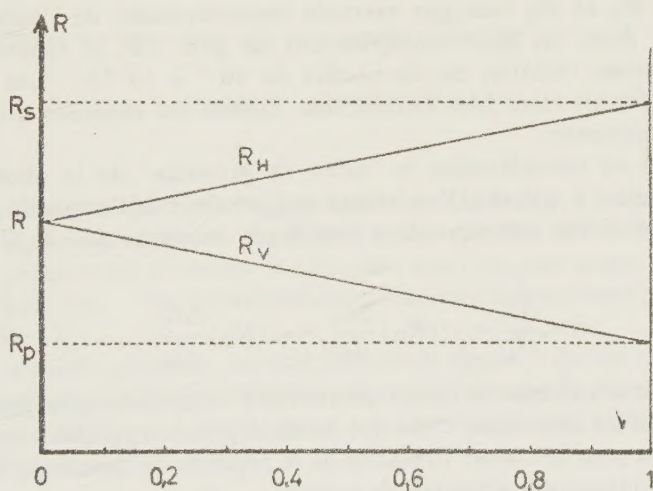


Figure 1.

2.2. Discussion de la précision de la détermination de V par cette méthode

La détermination de V par des mesures de pouvoir réflecteur d'un matériau, dépend évidemment de la précision des mesures d'intensité : stabilité de la source, du récepteur, ... mais elle dépend aussi du choix du matériau, pris comme réflecteur, qui ne doit pas être susceptible de présenter une couche superficielle (oxyde p. ex.) qui rendrait non valable [12] la relation (4).

Soit n et k les constantes optiques de ce matériau à la longueur d'onde considérée. Le calcul d'erreur effectué à partir de la relation (2) exprimée sous la forme $V = A \cdot \rho$ avec

$$A = \frac{R_H - R_V}{R_H + R_V} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{4}{3 - \sqrt{(1 + 8R)}} - 1$$

aboutit à l'expression :

$$\begin{aligned} \Delta V = & \left(\rho \frac{R_V}{R^2} + A \frac{(\rho + 1)^3}{3\rho - 1} \right) \frac{R_H}{2} \frac{\Delta I_H}{I_H} \\ & + \left(\rho \frac{R_H}{R^2} - A \frac{(\rho + 1)^3}{3\rho - 1} \right) \frac{R_V}{2} \frac{\Delta I_V}{I_V} + AR \frac{(\rho + 1)^3}{3\rho - 1} \frac{\Delta I_i}{I_i} \end{aligned} \quad (5)$$

en prenant les grandeurs expérimentales, I_V , I_H et I_i , comme variables indépendantes, et en tenant compte (pour les signes) de l'inégalité

$$\rho \frac{R_H}{R^2} > A \frac{(\rho + 1)^3}{3\rho - 1}.$$

Cette relation permet d'étudier l'influence de la nature du matériau sur la précision de la mesure de V et également de voir comment varie ΔV en fonction de V . Pour cela, nous devons faire un certain nombre d'hypothèses sur ΔI_V , ΔI_H et ΔI_i .

Considérons le cas d'un monochromateur en incidence tangentielle couvrant le domaine spectral 100–1000 Å, où les pouvoirs réflecteurs à 45° sont faibles. Les valeurs de R_V et R_H sont par exemple respectivement de l'ordre de 5 et 20 pour cent. Avec un photomultiplicateur de gain 10^6 , la réponse correspondant au faisceau incident est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} Å. Les intensités des faisceaux réfléchis étant plus faibles, leur mesure est entachée d'une erreur relative plus importante.

Si l'on prend en considération le 'bruit de grenaille' de la photocathode, qui est proportionnel à $\sqrt{I}$, et si l'on admet que la valeur de l'intensité I mesurée est affectée d'une erreur correspondant à ce bruit, on aura : $\Delta I = k\sqrt{I}$ ce qui se traduit par :

$$x = \frac{\Delta I_i}{I_i} = \sqrt{(R_H)} \frac{\Delta I_H}{I_H} = \sqrt{(R_V)} \frac{\Delta I_V}{I_V}. \quad (6)$$

Il ne s'agit là que d'une base de calcul qui traduit l'imprécision plus grande dans la mesure des faibles intensités, mais qui ne tient pas compte des autres causes d'erreur que l'on peut invoquer (linéarité de la réponse du détecteur, instabilité de la source, étalonnage des appareils de mesure, ...).

Avec cette hypothèse de calcul, nous écrirons :

$$\Delta V = \delta V \cdot x,$$

avec

$$\begin{aligned} \delta V = & \rho \frac{\sqrt{(R_H R_V)}}{2R^2} [\sqrt{(R_H)} + \sqrt{(R_V)}] \\ & + A \frac{(\rho + 1)^3}{2(3\rho - 1)} [\sqrt{(R_H)} - \sqrt{(R_V)} + 2R]. \end{aligned} \quad (7)$$

cette dernière expression étant déduite de la combinaison de (1) et (2). La figure 2 représente quelques courbes $\delta V = \text{cte}$ dans le plan (V, R_{S45°) .

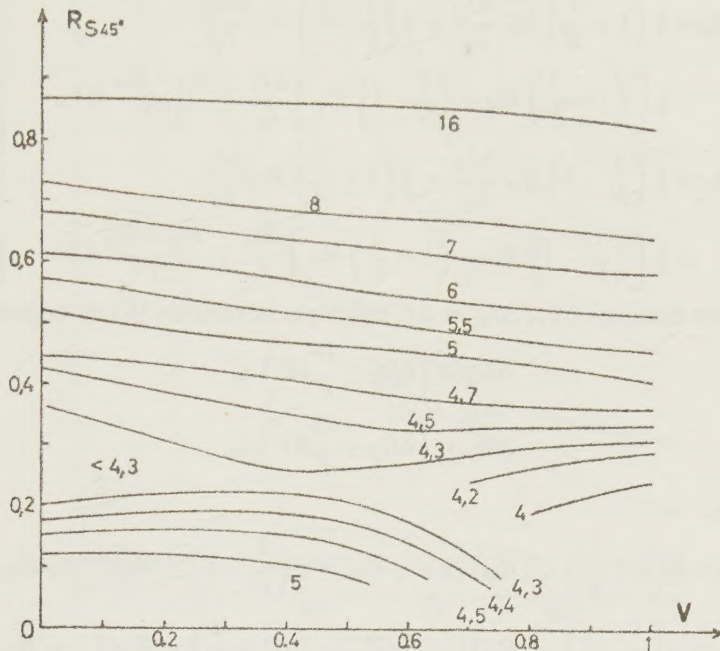


Figure 2. Courbes $\delta V = \text{cte}$.

Les courbes isorélectrices R_{S45° , tracées dans le plan (n, k) , donnent le pouvoir réflecteur R_{S45° du matériau considéré et les courbes $\delta V = \text{cte}$ dans le plan (V, R_{S45°) permettent d'évaluer la précision que l'on peut escompter obtenir sur V avec ce matériau. On choisira évidemment un matériau susceptible de donner le plus faible δV .

D'une manière générale, on voit d'après la figure 2 qu'un matériau tel que $R_S(45^\circ) \simeq 0,25$ conduit à une détermination satisfaisante du degré de polarisation V . Cela se traduit par exemple pour $x = 1$ pour cent par $\Delta V \simeq 0,04$. La précision relative augmente avec V .

Remarque

Si, au lieu des conditions résumées par la formule (6) on suppose que l'on mesure R_H et R_V avec la même précision absolue δR , on peut écrire:

$$dV = \frac{2}{(1 - R_S)R_S} \delta R$$

et il est facile de voir que dans ce cas la précision la meilleure est atteinte pour $R_S = 0,50$.

2.3. *Précision obtenue sur R_S et R_P déterminés à partir de mesures de pouvoir réflecteur d'un matériau, quand la lumière incidente est partiellement polarisée linéairement*

D'après (3) nous avons :

$$\left. \begin{aligned} \Delta R_S &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{V} \right) R_H \frac{\Delta I_H}{I_H} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V} - 1 \right) R_V \frac{\Delta I_V}{I_V} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{V} \right) R_H + \left(\frac{1}{V} - 1 \right) R_V \right] \frac{\Delta I_i}{I_i} + \frac{R_H - R_V}{2V^2} \Delta V, \\ \Delta R_P &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V} - 1 \right) R_H \frac{\Delta I_H}{I_H} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{V} \right) R_V \frac{\Delta I_V}{I_V} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{V} - 1 \right) R_H + \left(1 + \frac{1}{V} \right) R_V \right] \frac{\Delta I_i}{I_i} + \frac{R_H - R_V}{2V^2} \Delta V. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

En supposant toujours ΔI_V , ΔI_H et ΔI_i reliés par la relation (6) et en posant :

$$\left. \begin{aligned} \Delta R_S &= \left(\delta R_S + \frac{D}{V} \delta V \right) x, \\ \Delta R_P &= \left(\delta R_P + \frac{D}{V} \delta V \right) x, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

nous avons :

$$\begin{aligned} \delta R_S &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{V} \right) \sqrt{(R_H)(1 + \sqrt{R_H})} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V} - 1 \right) \sqrt{R_V(1 + \sqrt{R_V})}, \\ \delta R_P &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{V} - 1 \right) \sqrt{(R_H)(1 + \sqrt{R_H})} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{V} \right) \sqrt{R_V(1 + \sqrt{R_V})}. \end{aligned}$$

Nous supposons que V a été préalablement déterminé par réflexion à 45° sur un matériau convenable. Il est donc facile d'obtenir le terme $(D/V)\delta V$.

Pour illustrer cette étude nous prendrons l'exemple d'un matériau isotrope qui aurait, à la longueur d'onde considérée, pour constantes optiques $n=1,8$ et $k=0,3$. Cet exemple correspond à peu près [11] au cas du CaF_2 à $1050 \text{ \AA}$.

Nous avons porté sur la figure 3 :

En abscisses, les valeurs du degré de polarisation.

En ordonnées, une échelle linéaire qui permet de lire les valeurs des différents termes : δR_S , δR_P et $(D/V)\delta V$, ainsi que R_H et R_V pour les valeurs $\phi=35^\circ$ et $\phi=75^\circ$ de l'angle d'incidence (valeurs choisies à titre d'exemple).

Les expressions (9) des erreurs ΔR_S et ΔR_P montrent qu'elles se composent de la somme de deux termes dont l'un $(D/V) \cdot \delta V \cdot x$ fait intervenir l'incertitude sur V . Nous prendrons pour δV la valeur probable 4,4. Les autres termes de ΔR_S et ΔR_P sont respectivement $\delta R_S \cdot x$ et $\delta R_P \cdot x$ et l'on constate d'après la figure 3 que d'une manière générale : $\delta R_S > \delta R_P$

$$\text{et } \delta R_S(\phi_1) > \delta R_S(\phi_2), \quad \text{pour } \phi_1 > \phi_2.$$

$$\delta R_P(\phi_1) > \delta R_P(\phi_2),$$

Nous avons tracé sur les figures 4 (a), 4 (b), 4 (c) et 4 (d) les courbes $(1/x)\Delta R_S/R_S = \text{cte}$ et $(1/x)\Delta R_P/R_P = \text{cte}$ dans le plan (n, k) pour $\phi=35^\circ$ et $\phi=75^\circ$, en supposant $V=0,4$. Quand $n \rightarrow 0$ et $k \neq 0$, nous avons : $\Delta R/R$ qui diminue ($R \rightarrow 1$). Signalons les particularités des points A et B :

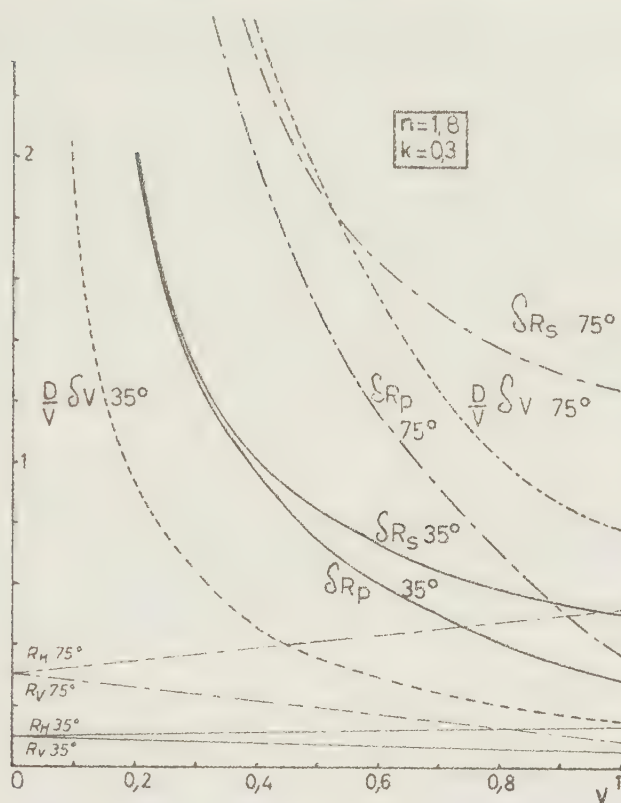


Figure 3.

A (1, 0) correspond au cas où le second milieu devient identique au premier. Il n'y a plus de réflexion. C'est donc un point singulier aussi bien pour R_S que pour R_P .

B ($\tan \phi$, 0) correspond au cas de l'incidence Brewstérienne. Ce n'est donc un point singulier que pour les courbes R_P .

Lorsque l'erreur relative sur R_P croît, nous obtenons des courbes qui entourent à la fois A et B.

Ces particularités s'observent mieux sur les figures 4a et 4b qui correspondent au cas d'un angle d'incidence faible $n = \tan \phi \simeq 0,7$.

Remarque

Lorsque nous étudierons le cas d'un cristal uniaxe, nous nous limiterons à des positions particulières simples de l'axe optique par rapport au plan de la surface et au plan d'incidence. La méthode de mesure suppose encore la détermination de R_S et R_P à partir de la mesure de R_H et R_V , et les relations (3) restant valables, la seule différence est que R_S et R_P peuvent être des fonctions des 4 constantes optiques du matériau. Il est évident que les formules donnant les erreurs sur R_S et R_P , restent les mêmes que dans le cas d'un matériau isotrope.

2.4. Conclusion

Les courbes analogues à celles de la figure 4 indiquent, pour un V déterminé, l'évolution de la précision relative sur R_S et R_P dans le plan (n, k). Par ailleurs,

l'utilisation des courbes telles que celles de la figure 3 permet de voir, pour un V différent, quelle peut être l'allure des courbes de la figure 4.

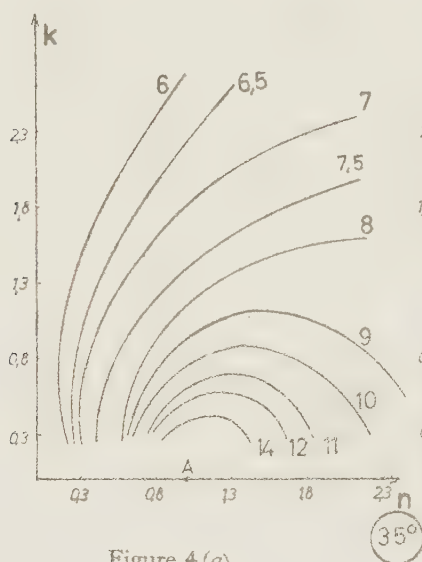


Figure 4 (a)

$$\text{courbes : } \frac{1}{x} \left[\frac{\Delta R_S}{R_S} \right] = C^{te} \quad V=0,4$$

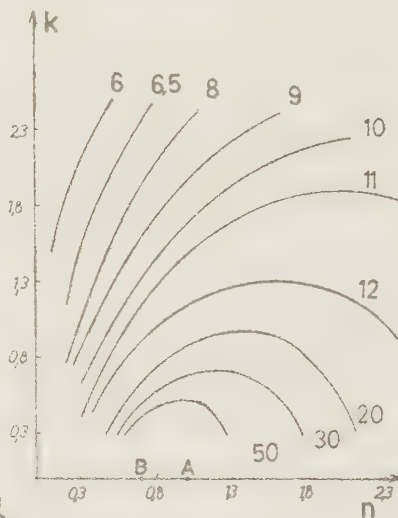


Figure 4 (b)

$$\text{courbes : } \frac{1}{x} \left[\frac{\Delta R_P}{R_P} \right] = C^{te} \quad V=0,4$$

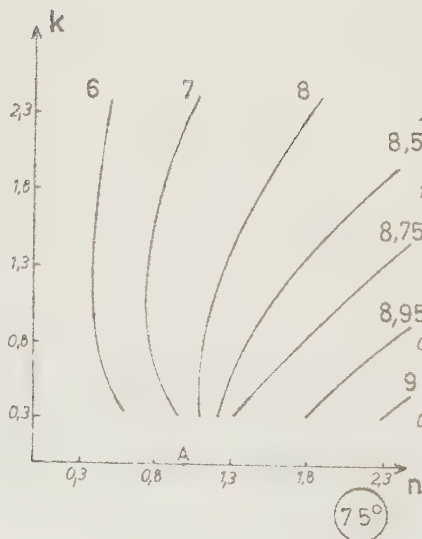


Figure 4 (c)

$$\text{courbes : } \frac{1}{x} \left[\frac{\Delta R_S}{R_S} \right] = C^{te} \quad V=0,4$$

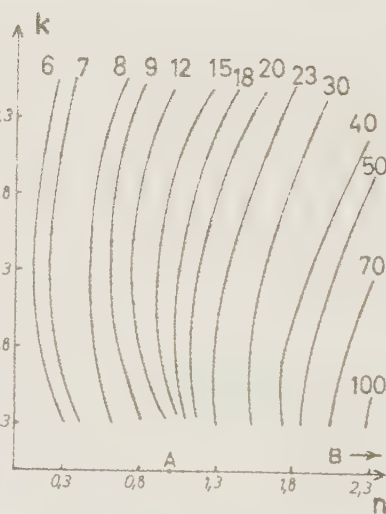


Figure 4 (d)

$$\text{courbes : } \frac{1}{x} \left[\frac{\Delta R_P}{R_P} \right] = C^{te} \quad V=0,4$$

3. Détermination des constantes optiques d'un milieu absorbant optiquement inactif

3.1. Introduction

La relation $(R_H - R_V) = V \cdot (R_S - R_P)$ établie au premier chapitre, montre que, pour un matériau donné, la différence, entre les pouvoirs réflecteurs mesurés, est d'autant plus faible que V diminue. La précision avec laquelle nous déterminerons R_S et R_P , et ensuite n et k , décroît donc aussi avec V .

Compte tenu de nos conditions expérimentales, nous avons envisagé de nous contenter d'une lumière partiellement polarisée et nous avons montré sur un exemple, au premier chapitre, l'imprécision qui en résulte.

Après un rappel sur les matériaux isotropes, nous étudierons le cas des cristaux uniaxes et nous indiquerons les méthodes possibles pour déterminer les constantes optiques à partir de mesures de pouvoir réflecteur, le milieu incident étant le vide.

3.2. Matériaux isotropes

Les constantes optiques, définies à partir de l'indice complexe $N = n - jk$, peuvent être obtenues au moyen de mesures de pouvoir réflecteur pour une [3,14] ou plusieurs valeurs de l'angle d'incidence [2, 4, 5, 15-18].

Il suffit de résoudre, graphiquement ou par le calcul, les relations généralisées de Fresnel.

$$\left. \begin{aligned} R_S &= \frac{a^2 + b^2 + \cos^2 \phi - 2a \cos \phi}{a^2 + b^2 + \cos^2 \phi + 2a \cos \phi} = s(\phi, n, k), \\ R_P &= \frac{a^2 + b^2 + \cos^2 \phi - 2a \cos \phi}{a^2 + b^2 + \cos^2 \phi + 2a \cos \phi} \cdot \frac{a^2 + b^2 + \sin^2 \phi \operatorname{tg}^2 \phi - 2a \sin \phi \operatorname{tg} \phi}{a^2 + b^2 + \sin^2 \phi \operatorname{tg}^2 \phi + 2a \sin \phi \operatorname{tg} \phi} \\ &= p(\phi, n, k), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

où :

$$\left. \begin{aligned} 2a^2 &= [(n^2 - k^2 - \sin^2 \phi)^2 + 4n^2 k^2]^{1/2} + (n^2 - k^2 - \sin^2 \phi), \\ 2b^2 &= [(n^2 - k^2 - \sin^2 \phi)^2 + 4n^2 k^2]^{1/2} - (n^2 - k^2 - \sin^2 \phi). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

ϕ désignant l'angle d'incidence.

Dans un article récent, Hunter [15] discute les erreurs sur n et k déterminés à partir d'une méthode reposant sur la recherche dans le plan (n, k) de l'intersection des courbes isorélectrices correspondant à deux valeurs de l'angle d'incidence. Il ressort notamment que pour un couple (n, k) donné, la précision est plus grande lorsqu'on utilise R_P plutôt que R_S . Dans cette étude, R_S et R_P étaient affectés d'un même pourcentage d'erreur ce qui ne correspond pas, comme nous l'avons montré au premier chapitre, au cas où l'on utilise une lumière partiellement polarisée linéairement.

En effet, l'erreur relative commise sur R_S et R_P n'est pas du même ordre pour ces deux mesures (cf. figure 4). Nous avons vu que d'une manière générale :

$$\left(\frac{\Delta R_P}{R_P} \right)_\phi > \left(\frac{\Delta R_S}{R_S} \right)_\phi.$$

On pourrait faire une étude analogue à celle de Hunter en tenant compte des relations (5) et (8), mais l'établissement d'un réseau complet de courbes correspond à un travail important et nécessairement incomplet, et il nous suffit de raisonner sur un exemple particulier pour en déduire des conclusions intéressantes.

A titre d'illustration nous ne considérons donc que l'exemple particulier suivant qui correspond à peu près [11] au cas du CaF_2 à 340 Å :

matériau : $n=0,8$, $k=0,8$,

degré de polarisation $V=0,4$,

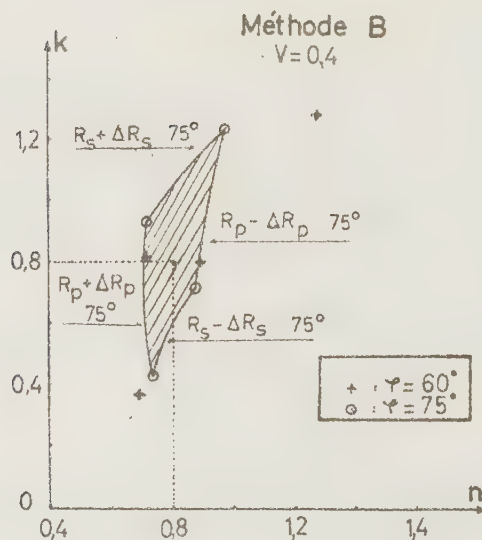
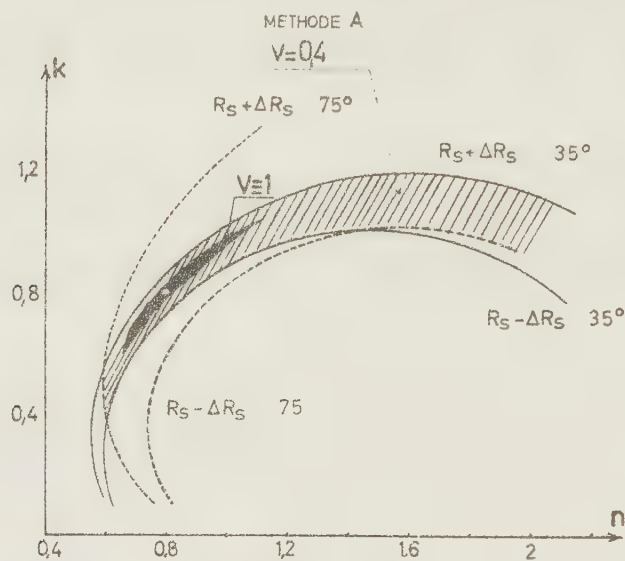
précision des mesures : $x = (\Delta I_i / I_i) \simeq 1$ pour cent.

Nous envisagerons trois méthodes pour déterminer n et k :

Méthode A. Intersection des isorélectrices $R_S(\phi_1)$ et $R_S(\phi_2)$.

Méthode B. Intersection des isorélectrices $R_S(\phi)$ et $R_P(\phi)$.

Méthode C. Intersection des isorélectrices $R_P(\phi_1)$ et $R_P(\phi_2)$.



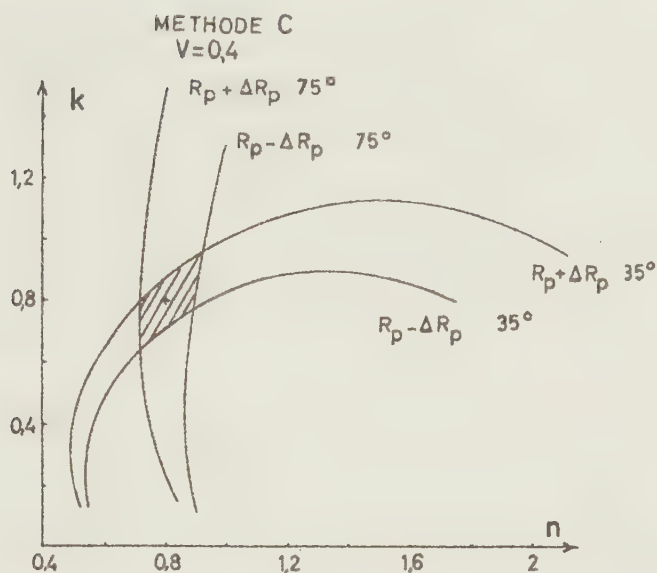


Figure 5 (c).

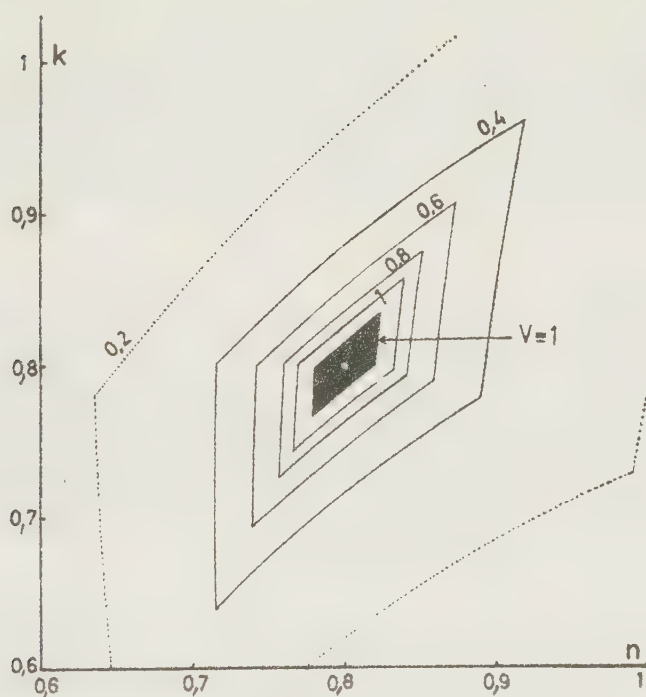


Figure 5 (d).

Pour comparer les résultats que l'on pourrait obtenir par ces différentes méthodes, nous allons utiliser les relations (6) qui nous permettront de connaître les limites d'erreur commises sur les pouvoirs réflecteurs et par suite sur n et k .

Sur la figure 5 (a) nous avons tracé les isorélectrices $R_S \pm \Delta R_S$ pour $\phi = 35^\circ$ et $\phi = 75^\circ$. Dans ce cas, la méthode A entraîne une grande imprécision sur n et k . Nous avons représenté en noir l'aire d'incertitude qui serait obtenue dans le cas d'une lumière totalement polarisée linéairement ($V \equiv 1$).

Nous avons porté sur la figure 5 (b) les isorélectrices 'limites' correspondant à $\phi = 75^\circ$ ainsi que les points représentés par le signe + résultant de la résolution par le calcul et non par le tracé complet des courbes pour $\phi = 60^\circ$, qui révèlent que l'aire diminue mais s'étire. Précisons que pour cette méthode, ϕ doit être choisi de telle sorte que P et R soient élevés. Dans certains cas on peut être amené à choisir pour obtenir un pouvoir réflecteur acceptable un angle d'incidence légèrement supérieur à celui donnant le maximum de pouvoir polariseur [19].

Enfin sur la figure 5 (c), nous avons tracé les isorélectrices $R_P \pm \Delta R_P$ pour $\phi = 35^\circ$ et $\phi = 75^\circ$. La méthode C conduit, dans ce cas, à des résultats qualitativement satisfaisants. L'ensemble de ces conclusions reste qualitativement en accord avec celles qui correspondent aux conditions envisagées par Hunter.

L'influence du degré de polarisation de la lumière sur la précision des mesures de pouvoir réflecteur, donc sur la détermination des constantes optiques, est considérable.

Nous avons représenté sur la figure 5 (d) les 'aires d'incertitudes' obtenues en utilisant la méthode C pour V égal à 0,2-0, 4-0, 6-0, 8 et 1, compte tenu de l'imprécision ΔV commise lors de la détermination de V . L'aire en noir correspond au cas d'une lumière totalement polarisée ($V \equiv 1$, soit $\Delta V = 0$).

En conclusion, il apparaît par l'exemple que nous avons considéré, que la détermination des constantes optiques d'un matériau isotrope est plus précise en utilisant R_P plutôt que R_S même lorsque la lumière n'est que partiellement polarisée, et que la précision est d'autant meilleure que le degré de polarisation V est élevé, résultat prévisible a priori.

3.3. Cristal uniaxe

Etant donné la complexité des expressions des pouvoirs réflecteurs dans le cas d'un matériau anisotrope quelconque, nous nous limiterons à l'étude d'un cristal uniaxe. Il est défini par ses indices complexes principaux: $N_o = n_o - jk_o$ et $N_e = n_e - jk_e$ et ce sont les quatre constantes optiques n_o , k_o , n_e et k_e que nous voulons déterminer au moyen de mesures de pouvoir réflecteur. Quel que soit le matériau considéré, nous n'avons qu'un seul rayon réfléchi [20].

Nous examinerons seulement les cas de figures qui aboutissent à des expressions relativement simples du pouvoir réflecteur.

A. Cristal taillé parallèlement à l'axe optique

La figure 6, où E représente la direction du champ électrique et z , celle de l'axe optique, résume les quatre cas à envisager:

(a) L'axe optique est perpendiculaire au plan d'incidence, Cas (a_1) et (a_2).

(b) L'axe optique est parallèle au plan d'incidence. Cas (b_1) et (b_2).

Le plan d'incidence (P), est le plan de la figure. Nous avons mentionné les constantes optiques dont dépend le pouvoir réflecteur correspondant aux différents cas de figure.

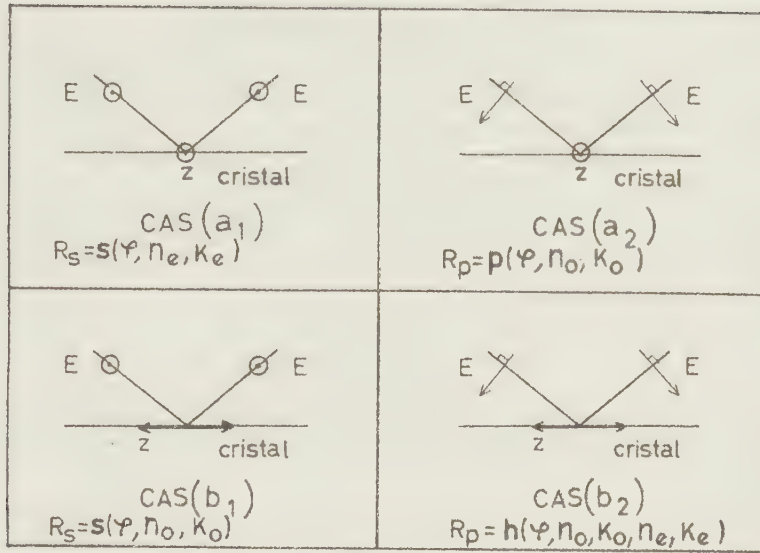


Figure 6.

(α) *Détermination des constantes optiques ordinaires*

Méthode A_o En utilisant le cas (b_1) par $s_1(\phi_1, n_o, k_o) \cap s_2(\phi_2, n_o, k_o)$. La fonction s représente le pouvoir réflecteur R_S donné par la relation (10).

En prenant deux valeurs de ϕ nous arrivons à déterminer n_o et k_o en résolvant le système de deux équations à deux inconnues :

$$R_{S1} = s(\phi_1, n_o, k_o),$$

$$R_{S2} = s(\phi_2, n_o, k_o).$$

Méthode B_o En utilisant à la fois le cas (a_2) et le cas (b_1) par :

$$s(\phi, n_o, k_o) \cap p(\phi, n_o, k_o).$$

La fonction $p(\phi, n, k)$ représente le pouvoir réflecteur R_P donné par la relation (10).

En prenant une seule valeur de ϕ nous déterminons n_o et k_o en résolvant le système de deux équations à deux inconnues :

$$R_S = s(\phi, n_o, k_o),$$

$$R_P = p(\phi, n_o, k_o).$$

Ce système peut être résolu par le calcul [14].

Méthode C_o En utilisant le cas (a_2) par :

$$p_1(\phi_1, n_o, k_o) \cap p_2(\phi_2, n_o, k_o).$$

En prenant deux valeurs de ϕ , nous arrivons à déterminer n_o et k_o en résolvant le système de deux équations à deux inconnues :

$$R_{P1} = p(\phi_1, n_o, k_o),$$

$$R_{P2} = p(\phi_2, n_o, k_o).$$

(β) *Détermination des constantes optiques extraordinaires*

Cette détermination peut se faire sans qu'il soit nécessaire de connaître n_o et k_o par :

Méthode A_e En utilisant le cas (a_1) par :

$$s_1(\phi_1, n_e, k_e) \cap s_2(\phi_2, n_e, k_e).$$

On peut également déterminer n_o et k_o par les méthodes suivantes, qui supposent la connaissance préalable de n_o et k_o .

Méthode B_e En utilisant à la fois le cas (a_1) et le cas (b_2) par :

$$s(\phi, n_e, k_e) \cap h(\phi, n_e, k_e)_{n_o, k_o}.$$

L'expression $h(\phi, n_o, k_o, n_e, k_e)$ représente le pouvoir réflecteur du matériau pour une composante parallèle au plan d'incidence, mais elle ne correspond pas à $p(\phi, n, k)$.

C'est une fonction qui fait intervenir à la fois les quatre constantes optiques ; le mode de calcul ainsi que certaines propriétés seront données dans un article ultérieur.

$$h(\phi, n_o, k_o, n_e, k_e) = R_P = \frac{a_o^2 + b_o^2 + (\alpha^2 + \beta^2)\cos^2\phi - 2(\alpha a_o + \beta b_o)\cos\phi}{a_o^2 + b_o^2 + (\alpha^2 + \beta^2)\cos^2\phi + 2(\alpha a_o + \beta b_o)\cos\phi}$$

avec

$$\alpha = n_o n_e - k_o k_e,$$

$$\beta = n_o k_e + n_e k_o,$$

et

$$2a_o^2 = [(n_o^2 - k_o^2 - \sin^2\phi)^2 + 4n_o^2 k_o^2]^{1/2} + (n_o^2 - k_o^2 - \sin^2\phi),$$

$$2b_o^2 = [(n_o^2 - k_o^2 - \sin^2\phi)^2 + 4n_o^2 k_o^2]^{1/2} - (n_o^2 - k_o^2 - \sin^2\phi).$$

En prenant deux valeurs de ϕ , nous pouvons déterminer n_e et k_e en résolvant le système de deux équations à deux inconnues :

$$R_S = s(\phi, n_e, k_e),$$

$$R_P = h(\phi, n_e, k_e)_{n_o, k_o}.$$

Méthode C_e En utilisant le cas (b_2) par :

$$h_1(\phi_1, n_e, k_e)_{n_o, k_o} \cap h_2(\phi_2, n_e, k_e)_{n_o, k_o}.$$

En prenant deux valeurs de ϕ , nous pouvons déterminer n_e et k_e en résolvant le système de deux équations à deux inconnues :

$$R_{P1} = h(\phi_1, n_e, k_e)_{n_o, k_o},$$

$$R_{P2} = h(\phi_2, n_e, k_e)_{n_o, k_o}.$$

Cette résolution peut se ramener à l'intersection de deux cercles dans le plan (α, β) .

3.4. *Discussion illustrée par un exemple*

Selon le degré de polarisation du faisceau incident, nous évaluons la précision avec laquelle s'effectue la mesure des pouvoirs réflecteurs en utilisant des courbes analogues à celles tracées sur la figure 4.

La comparaison des différentes méthodes évoquées ci-dessus permet de choisir celles qui conduisent à la détermination la plus précise des constantes optiques. Or, en mesurant R_H et R_V on détermine à la fois R_S et R_P qui interviennent dans les différentes méthodes; notons qu'il convient de les considérer simultanément tout en tenant compte de leur précision respective. En d'autres termes, les aires d'incertitudes correspondant aux différentes méthodes se recoupent généralement—elles se chevauchent—ce qui nous invite à tracer toutes les isorélectrices.

Examinons pour fixer les idées, le cas particulier fictif d'un cristal uniaxe tel que:

$$n_o = 0,8; k_o = 0,8; n_e = 1; k_e = 0,6,$$

$$\text{degré de polarisation: } V = 0,4,$$

$$\text{précision des mesures: } x = (\Delta I_i / I_i) \simeq 1 \text{ pour cent.}$$

Tableau 1.

Matériau Isotrope $n=0,8 \quad k=0,8$	
$R_s(n, k)_{35^\circ} = 0,266 \pm 0,024$	$R_p(n, k)_{35^\circ} = 0,119 \pm 0,023$
$R_s(n, k)_{75^\circ} = 0,697 \pm 0,050$	$R_p(n, k)_{75^\circ} = 0,390 \pm 0,048$
Matériau Isotrope $n=1 \quad k=0,6$	
$R_s(n, k)_{35^\circ} = 0,140 \pm 0,016$	$R_p(n, k)_{35^\circ} = 0,046 \pm 0,015$
$R_s(n, k)_{75^\circ} = 0,571 \pm 0,044$	$R_p(n, k)_{75^\circ} = 0,276 \pm 0,042$
Cristal Uniaxe (II axe) $n_o=0,8 \quad k_o=0,8 \quad n_e=1 \quad k_e=0,6$	
cas b_1	cas b_2
$R_s(n_o, k_o)_{35^\circ} = 0,266 \pm 0,028$	$R_p(n_e, k_e)_{35^\circ} = 0,045 \pm 0,025$
	$R_p(n_e, k_e, 35^\circ)_{n_o, k_o}$
$R_s(n_o, k_o)_{75^\circ} = 0,697 \pm 0,052$	$R_p(n_e, k_e)_{75^\circ} = 0,340 \pm 0,049$
	$R_p(n_e, k_e, 35^\circ)_{n_o, k_o}$
cas a_1	cas a_2
$R_s(n_e, k_e)_{35^\circ} = 0,140 \pm 0,011$	$R_p(n_o, k_o)_{35^\circ} = 0,119 \pm 0,007$
$R_s(n_e, k_e)_{75^\circ} = 0,571 \pm 0,040$	$R_p(n_o, k_o)_{75^\circ} = 0,390 \pm 0,039$

Nous avons rassemblé dans le tableau 1, les pouvoirs réflecteurs et les erreurs absolues correspondantes:

(1°) d'un matériau isotrope de constantes optiques:

$$n(\equiv n_o) = 0,8,$$

$$k(\equiv k_o) = 0,8;$$

(2°) d'un matériau isotrope de constantes optiques :

$$n(\equiv n_o) = 1,$$

$$k(\equiv k_o) = 0,6;$$

(3°) d'un cristal uniaxe de constantes optiques :

$$n_o = 0,8; k_o = 0,8; n_e = 1; k_e = 0,6$$

dans les différents cas de figures envisagés précédemment.

Tableau 2.

Méthodes précision par ordre décroissant	$R_{s_1} \cap R_{s_2}$ 3	$R_{s_1} \cap R_{p_1}$ 2	$R_{p_1} \cap R_{p_2}$ 1
Matériau Isotrope			
Détermination de n et k	Méthode A $s_1 \cap s_2$	Méthode B $s_1 \cap p_1$	Méthode C $p_1 \cap p_2$
Cristal Uniaxe (11, axe)			
Détermination de n_o et k_o	Méthode A_o $s_1 \cap s_2$	Méthode B_o $s_1 \cap p_1$	Méthode C_o $p_1 \cap p_2$
Cas de figure	b_1	a_2 et b_2	a_2
Particularités	Δs dépend de $h(n_o, k_o, n_e, k_e)$		Δp dépend de $s(n_e, k_e)$
Détermination de n_e et k_e	Méthode A_e $s_1 \cap s_2$	Méthode B_e $s_1 \cap h_1$	Méthode C_e $h_1 \cap h_2$
Cas de figure	a_1	b_2 et a_1	b_2
Particularités	s : indépendant de n_o et k_o Δs dépend de $p(n_o, k_o)$		n_o, k_o : paramètres dans h Δh dépend de $s(n_o, k_o)$

Nous avons porté sur le tableau 2 les caractéristiques des différentes méthodes évoquées. En tenant compte de la détermination des domaines d'erreur par intersection des courbes isorelectrices, on peut en tirer les conclusions suivantes :

La détermination de n_o et k_o doit s'effectuer de préférence par la méthode C_o (cas (a_2)) plutôt que par la méthode A_o (cas (b_1)) pour les raisons déjà vues antérieurement, à savoir que les réseaux de courbes R_p se coupent sous un angle plus favorable que les réseaux de courbes R_s . Notons en outre que dans le cas particulier envisagé, le cas (a_2) conduit à une détermination de n_o et k_o plus précise que celle des constantes optiques d'un matériau isotrope tel que $n=n_o$ et $k=k_o$.

La détermination de n_e et k_e par la méthode C_e (cas (b_2))—figure 7—est plus précise que par la méthode A_e (cas (a_1)) ; cette dernière conduit dans ce cas à des résultats comparables à ceux obtenus avec un matériau isotrope tel que $n=n_o$ et $k=k_o$ —figure 8.

Le domaine d'erreur sur n_e et k_e , en supposant parfaitement connues les valeurs de n_o et k_o , est représentée en trait plein. Lorsqu'on tient compte de l'imprécision sur ces dernières grandeurs, il en résulte pour les courbes $h(\phi)$ une dispersion supplémentaire $(\Delta h)_{n_o, k_o}$ et le domaine d'erreur sur n_e et k_e prend la forme indiquée en pointillé—figure 7—qui se réduit à l'aire en noir lorsque $V \equiv 1$.

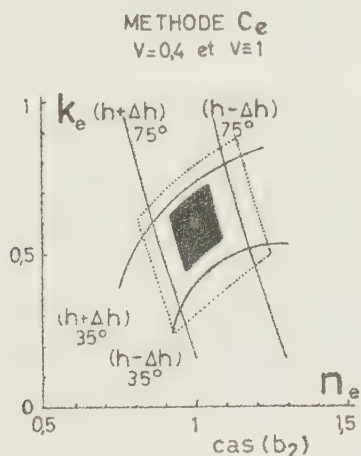


Figure 7.

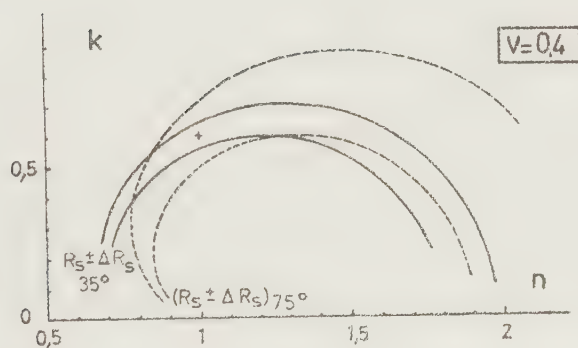


Figure 8.

B. Cristal taillé perpendiculairement à l'axe optique

Deux cas de figure, simples, sont à envisager :

Cas (C_1). Le champ électrique E est perpendiculaire au plan d'incidence. Le pouvoir réflecteur est donné par la relation : $R_s = s(\phi, n_o, k_o)$. On arrive comme dans le cas (b_1), à déterminer n_o et k_o par la méthode A_o mais les résultats sont généralement peu satisfaisants.

Cas (C_2). Le champ électrique E est parallèle au plan d'incidence. Le pouvoir réflecteur est donné par la relation :

$$R_p = l(\phi, n_o, k_o, n_e, k_e).$$

La connaissance de la fonction l et d'un couple (n, k) permet de déterminer la valeur de l'autre couple (n, k) . La fonction l est du même type que la fonction h . Son expression se déduit de celle de h en permutant les constantes optiques ordinaires et les constantes optiques extraordinaires. La discussion est analogue à celle du cas C_e , cependant il est bon de préciser qu'avec un cristal ainsi taillé, la détermination de n_o et k_o ne peut se faire que par la méthode A_o qui est imprécise.

C. L'axe optique fait un angle θ avec la normale à la surface du cristal et est situé dans le plan d'incidence

Ce cas ne conduit pas à une détermination facile des constantes optiques. En partant des formules générales établies par Berek [21] on trouve par exemple pour le cas : $\perp(P)$, comme rapport des amplitudes réfléchie et incidente :

$$\rho_i = \frac{N_o N_e \cos \phi - \sqrt{(N_e^2 \cos^2 \theta + N_o^2 \sin^2 \theta - \sin^2 \phi)}}{N_o N_e \cos \phi + \sqrt{(N_e^2 \cos^2 \theta + N_o^2 \sin^2 \theta - \sin^2 \phi)}}.$$

Même en prenant $\theta \simeq 45^\circ$ (cas de la calcite) cette expression reste assez complexe.

4. Conclusion

Différentes méthodes ont été envisagées, qui peuvent conduire théoriquement à la détermination des constantes optiques à partir de mesures de pouvoir réflecteur. La discussion laisse apparaître que certaines méthodes (à partir de R_S) ne peuvent donner qu'une précision très médiocre.

Par ailleurs, on notera (cf. figures 5 (a-d) et 7) l'importance considérable du degré de polarisation sur la précision de la détermination des constantes optiques. On voit notamment que les différentes 'aires d'incertitudes' correspondant à des mesures de R_V et R_H faites à l'aide d'une lumière dont le degré de polarisation n'est que de 0,4 (cas pris comme exemple moyen de la lumière donnée pour un réseau en incidence tangentielle dans l'ultraviolet extrême) sont très étendues. Par contre un calcul analogue fait en considérant une lumière totalement polarisée ($V \equiv 1$) aboutit à un domaine d'erreur considérablement plus réduit comme cela peut apparaître, toujours sur les figures 5 (a, d) et 7. (Aires en noir.)

On en conclut qu'il est illusoire de chercher à déterminer les constantes optiques d'un matériau uniaxe avec une lumière insuffisamment polarisée, comme c'est le cas dans l'ultraviolet extrême. Rappelons que dans ce domaine, l'augmentation du degré de polarisation par une réflexion sur un matériau conduit à utiliser des angles d'incidence relativement peu élevés, correspondant à un pouvoir réflecteur en général faible (quelques pour cent).

Par contre, dans la région de Schumann [22] on peut obtenir, avec certains matériaux transparents ou peu absorbants, un degré de polarisation voisin de 1 avec un pouvoir réflecteur R_S de l'ordre de 20 à 30 pour cent permettant d'envisager la détermination des constantes optiques de matériaux uniaxes, dans ce domaine spectral.

La discussion met en évidence l'intérêt:

(a) des déterminations des constantes optiques faites à partir de R_p et (b) particulièrement celle de n_e et k_e à partir de la fonction h dont nous avons donné l'expression, et qui par sa complexité a amené Engelsrath et Loewenstein [8] à éliminer le cas (b_2).

Il ne semble pas que cette fonction ait été explicitée jusqu'à présent, et nous en donnerons le mode de calcul ainsi que certaines propriétés dans un article à paraître prochainement.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tout particulièrement Mr. V. Chandrasekharan et H. Damany pour les nombreuses discussions et les précieux conseils qu'ils ont bien voulu nous accorder.

APPENDICE

Programme de calcul pour tracer des courbes isorélectrices dans le plan (n, k)†

Nous proposons une méthode simple, pour tracer des courbes isorélectrices dans le plan (n, k) qui nous a donné entière satisfaction. Les calculs sont effectués par une calculatrice Pallas, puis une table traçante nous donne les courbes. Cette méthode est valable pour toute fonction, f, g, h ou l ou tout autre du même type, que nous noterons F .

Principe

Pour tracer les courbes isorélectrices correspondant aux valeurs F mesurées (pour l'angle d'incidence choisi) on explore un domaine que l'on se fixe du plan (n, k) en le balayant, suivant un pas donné, par des points régulièrement espacés sur une horizontale puis sur une verticale, et on relève les couples (n, k) tels que:

$$|F_{\text{mesurée}} - F_{\text{calculée}}| < \epsilon.$$

ϵ étant un nombre aussi petit que l'on veut, fixé à l'avance (ex: $\epsilon = 0,0005$.)

N. B.—Pour cela on prend: $\text{pas}_{n+1} = -\text{pas}_n/(2)$ quand $(F_{\text{mesurée}} - F_{\text{calculée}})$ change de signe. Par une exploration rapide nous localisons la région où se trouvent les points d'intersection des différentes courbes $F(\phi)$, puis nous explorons en détail la région en question (on resserre les pas et on diminue ϵ).

Précision

L'une ou l'autre des explorations par balayage horizontal ou vertical nous donne des points ainsi rapprochés que l'on veut en tout endroit des courbes.

Rappelons que la précision sur $R(n, k)_\phi$ est donnée par: $\Delta[R(n, k)] < \epsilon$

$$\text{à } n = \text{cte } (dn = 0) \text{ on a } \Delta k < (\epsilon / (\partial R / \partial k))$$

et

$$\text{à } k = \text{cte } (dk = 0) \text{ on a } \Delta n < (\epsilon / (\partial R / \partial n)).$$

† Nous sommes heureux de remercier Monsieur de Felice (Laboratoire de la Basse Atmosphère, CNRS, Bellevue) pour l'aide apportée à la rédaction des programmes de calcul.

The first part of the paper discusses the importance of the reflecting material employed on the accuracy of determining V , the degree of polarisation of light emerging from a grating monochromator. The precision in the measurement of the reflectances R_s and R_p is also evaluated when such partially polarised light is used.

In the second part we enumerate several different methods of determining the optical constants of (1) isotropic and (2) anisotropic uniaxial crystals and compare their precision of the corresponding measurements taking into account the results of the first part.

It is not feasible to determine the anisotropy of the optical constants of uniaxial crystals if V is too small as is the case in the extreme ultraviolet.

Im ersten Teil der Veröffentlichung wird die Wahl des Reflektormaterials diskutiert, welches benutzt wird, um den Polarisationsgrad (V) des von einem Gitterspektralapparat ausgehenden Lichtes zu bestimmen. Anschliessend wird die erreichte Genauigkeit für die Reflexionsvermögen R_s und R_p ermittelt.

Im zweiten Teil werden diese Ergebnisse benutzt, um die optischen Konstanten eines isotropen Materials und eines einachsigen Kristalles zu bestimmen. Es werden dafür mehrere Methoden und deren Genauigkeit angegeben.

Als Ergebnis wird gefunden, dass es unmöglich ist, die optische Anisotropie eines einachsigen Kristalles zu bestimmen, wenn, wie das im äussersten Ultraviolett der Fall ist, der Polarisationsgrad (V) zu klein ist.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HUNTER, W. R., 1966, *Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys* (Amsterdam: North-Holland Publishing Company), p. 136. HUNTER, W. R., et RUSTGI, O. P., 1965, *J. opt. Soc. Am.*, **55**, 630. RUSTGI, O. P., WALKER, W. C., et WEISSLER, G. L., 1961, *J. opt. Soc. Am.*, **51**, 1357.
- [2] TOUSEY, R., 1939, *J. opt. Soc. Am.*, **29**, 235.
- [3] ROBINSON, T. S., 1952, *Proc. phys. Soc. B*, **65**, 910. ROBINSON, T. S. et PRICE, W. C., 1953, *Proc. phys. Soc. B*, **65**, 963.
- [4] HUMPHREY-OWEN, S. P. F., 1961, *Proc. phys. Soc.*, **77**, 949.
- [5] POTTER, R. F., 1964, *J. opt. Soc. Am.*, **54**, 904.
- [6] ROHBAUGH, J. H., PINE, C., ZOELLNER, W. G., et HATCHER, R. D., 1958, *J. opt. Soc. Am.*, **48**, 710.
- [7] STROKE, G. W., 1960, *Revue Opt. théor. instrum.*, **39**, 291.
- [8] YAKOVLEV, E. A., et GERASIMOV, E. M., 1961, *Optics Spectrosc.*, N. Y., **10**, 50.
- [9] ENGELSRAH, A., et LOWENSTEIN, E. V., 1966, *Appl. Optics*, **5**, 565.
- [10] UZAN, E., 1965, Diplôme d'Etudes Supérieures, Faculté des Sciences de Paris; UZAN, E., DAMANY, H., et ROMAND, J., 1965, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **260**, 5735.
- [11] STEPHAN, G., 1966, Thèse de 3ème Cycle, Faculté des Sciences de Rennes.
- [12] RABINOVITCH, K., CANFIELD, L. R., et MADDEN, R. P., 1965, *Appl. Optics*, **4**, 1005.
- [13] ABELES, F., 1950, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **230**, 1942.
- [14] STEPHAN, G., 1965, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **260**, 6819.
- [15] HUNTER, R. W., 1965, *J. opt. Soc. Am.*, **55**, 1197.
- [16] LINDQUIST, R. E., et EWALD, A. W., 1963, *J. opt. Soc. Am.*, **53**, 247.
- [17] PRISHVALKO, A. P., 1960, *Optics Spectrosc.*, N. Y., **9**, 256.
- [18] AVERY, D. C., 1952, *Proc. phys. Soc. B*, **65**, 425.
- [19] DAMANY, H., 1965, *Opt. Acta*, **12**, 95.
- [20] BORN, M., and WOLF, E., 1965, *Principles of Optics* (Pergamon Press).
- [21] BEREK, M., 1931, *Z. Kristallogr.*, **76**, 396; *Ibid.*, **77**, 1; 1934, *Ibid.*, **89**, 125, 144; 1936, *Ibid.*, **93**, 116; 1937, *Ibid.*, **96**, 357; 1931, *Neues Jb. Miner. Geol. Paläont. Ref. A*, **64**, 132.
- [22] STEPHAN, G., LEMONNIER, J. C., LE CALVEZ, Y., et ROBIN, MME S., 1966, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **262**, 1272.

